



PATENT APPLICATION  
Mo-6566  
LeA 34,399

1713

#2  
04/06/02  
AS

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

APPLICATION OF )  
RAINER GRAEFE ET AL )  
SERIAL NUMBER: 10/006,497 )  
FILED: DECEMBER 3, 2001 )  
TITLE: METHOD OF PRODUCING MIXTURES OF )  
POLYVINYL CHLORIDE AND POLYMERS )  
BASED ON CONJUGATED DIENES AND )  
ACRYLONITRILE )

**RECEIVED**  
APR 03 2002  
TC 1700

**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 USC §119**

Assistant Commissioner for Patents

Washington, D.C. 20231

Sir:

Applicants hereby claim foreign priority benefits under Title 35, United States Code, §119, as stated on their previously submitted Declaration and Power of Attorney document. Applicants further submit the enclosed certified copy of German Application 100 60 474.9, claiming foreign priority on the above-identified U.S. application.

Respectfully submitted,

By

Noland J. Cheung  
Attorney for Applicant  
Reg. No. 39,138

Bayer Corporation  
100 Bayer Road  
Pittsburgh, Pennsylvania 15205-9741  
(412) 777-8338  
FACSIMILE PHONE NUMBER:  
(412) 777-8363  
s:\kgb\njc1081clp

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Assistant Commissioner for Patents Washington, D.C. 20231, on 03/21/02

Date  
Noland J. Cheung, Reg. No. 39,138  
Name of applicant, assignee, or  
Registered Representative  
Signature  
March 21, 2002  
Date

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



RECEIVED  
APR 03 2002  
TC 1700

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 100 60 474.9

**Anmeldetag:** 06. Dezember 2000

**Anmelder/Inhaber:** Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus Polyvinylchlorid und Polymerisaten auf Basis von konjugierten Dienen und Acrylnitril

**IPC:** C 08 J, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. Oktober 2001  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Jerofsky

**Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus Polyvinylchlorid und Polymerisaten auf Basis von konjugierten Dienen und Acrylnitril**

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus Polyvinylchlorid und Polymerisaten auf Basis von konjugierten Dienen und Acrylnitril.

Mischungen aus Polyvinylchlorid und z.B. Copolymerisaten aus Acrylnitril und Butadien (NBR-Kautschuken) sind bekannt und werden in der kautschukverarbeitenden Industrie geschätzt, da deren Vulkanisate eine sehr gute Ozon- bzw. Witterungsbeständigkeit aufweisen, gekoppelt mit einer hohen Quellbeständigkeit in Ölen bzw. Benzin und einer guten Flammfestigkeit. Außerdem zeichnen sich die Verschnitte von Nitrilkautschuk (NBR) mit Polyvinylchlorid (PVC) gegenüber reinen Nitrilkautschuk-Mischungen durch bessere Verarbeitungseigenschaften aus. Die Vulkanisate weisen darüberhinaus eine erhöhte Zug- und Weiterreißfestigkeit auf. Wir verweisen in diesem Zusammenhang auf entsprechende Ausführungen im "Handbuch für die Gummiindustrie" der Bayer AG, 2. Ausgabe von 1991, Seite 90 ff.

- 20 Zur Herstellung der bekannten Mischungen aus NBR und PVC werden in der Gummiindustrie zwei unterschiedliche Verfahren praktiziert, das sogenannte Trockenblend-Verfahren und das Latexblend-Verfahren.

Beim Trockenblend-Verfahren wird die NBR-Ballenware zerkleinert und im Batch-Verfahren mit PVC-Pulver gemischt. Die Mischung wird im Knetter bzw. in der Schnecke homogenisiert. Dabei wird der PVC-Anteil soweit in der NBR-Phase verteilt, dass man keine PVC-Domänen mehr in der NBR-Phase erkennt. Man spricht dann auch von einer Gelierung.

Beim Latexblend-Verfahren wird der NBR-Latex vor der Aufarbeitung zum Feststoff mit einem entsprechenden PVC-Latex abgemischt. Die Mischung wird dann koaguliert, geliert und so kontinuierlich zum Festprodukt aufgearbeitet.

5      Nachteilig bei dem Latexblend-Verfahren ist, dass der eingesetzte PVC-Latex noch eine nicht unbeträchtliche Menge an monomerem Vinylchlorid enthält. Aus Umwelt- und Arbeitsschutz-Gründen (bzgl. Vinylchlorid s. h.: 1. Gefahrstoffverordnung 19. Anpassung, 2. Römpp Chemielexikon, Thieme Verlag), ist es daher wünschenswert, PVC-Komponenten einzusetzen, deren Gehalt an monomerem Vinylchlorid weniger  
10      als 1 ppm beträgt. Darüber hinaus ist der Einsatz eines PVC-Latex zur Herstellung der genannten Blends weniger wirtschaftlich aufgrund des hohen Wasseranteils des Latex, was sich nachteilig auf den Transport und auf die Verarbeitung (Entfernung der wässrigen Phase) auswirkt.

15      Nachteilig beim Trockenblend-Verfahren ist insbesondere, dass eine homogene Verteilung der eingesetzten Komponenten NBR und PVC im Blend gewahrt werden muss, dass die Komponenten NBR und PVC vor der Gelierung gut verteilt sein müssen und dass die eingesetzte NBR-Ballenware zuvor gut zerkleinert werden muss. Dies alles ist mit einem hohen technischen Aufwand verbunden, so dass das  
20      Trockenblend-Verfahren weniger wirtschaftlich als das Latexblend-Verfahren ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, ein kostengünstiges und umweltfreundliches Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus Polyvinylchlorid und Polymerisaten auf Basis von konjugierten Dienen und Acrylnitril zur Verfügung zu  
25      stellen, das die oben beschriebenen Nachteile der bisher in der Kautschuktechnologie angewandten Mischungsverfahren vermeidet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus Polyvinylchlorid und Polymerisaten auf Basis von konjugierten  
30      Dienen und Acrylnitril, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man pulverförmiges

Polyvinylchlorid mit NBR-Latices auf Basis von konjugierten Dienen und Acrylnitril mischt und dann gemeinsam koaguliert.

5 Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es von Bedeutung, dass das Polyvinylchlorid in pulverförmiger Form mit dem Latex auf Basis von konjugierten Dienen und Acrylnitril abgemischt wird. Als pulverförmiges Polyvinylchlorid werden erfindungsgemäß Homopolymerisate auf Basis des Emulsions- oder Suspensions- oder Mikrosuspensionsverfahrens sowie Pfropfcopolymerisate und Copolymerisate nach dem Suspensionsverfahren mit einem mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von  
10 5 bis 200 µm und K- Werten (DIN 53726 bzw. ISO 1628) von 40 bis 90 verstanden. Bevorzugt sind dabei pulverförmige Homopolymerisate auf Basis des Emulsions- oder insbesondere des Suspensionsverfahrens mit mittleren Teilchendurchmessern von 40 bis 150 µm und K-Werten von 55 bis 75.

15 In das erfindungsgemäße Verfahren wird üblicherweise handelsübliches Polyvinylchlorid mit dem dafür typischen Rest Vinylchloridgehalt (< 1 ppm Vinylchlorid) eingesetzt, sofern es der oben angegebenen Spezifikation genügt.

20 Als Latices auf Basis von konjugierten Dienen und Acrylnitril können alle für die NBR-Produktion typischen Latices eingesetzt werden, die einen Polymergewichtsanteil im Bereich von 10 bis 50 % besitzen, wobei Anteile von 15 bis 30 % Gewichtsprozent bevorzugt sind.

25 Die Menge an konjugierten Dienen und Acrylnitril in den einzusetzenden Polymerisaten kann in weiten Bereichen schwanken, beispielsweise können Polymerisate eingesetzt werden, deren Anteil an konjugierten Dienen im Bereich von 40 bis 90, bevorzugt von 65 bis 75 Gew.-%, und deren Anteil an Acrylnitril im Bereich von bis 10 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 25 bis 45 Gew.-% liegen.

30 Als konjugierte Diene kommen beispielsweise für die einzusetzenden Polymerisate insbesondere 1,3-Butadien und Isopren sowie andere konjugierte Diene wie 2,3-

Dimethyl-1,3-butadien, 1,3-Pentadien und Piperylen in Betracht, bevorzugt ist dabei 1,3-Butadien.

5 Neben Acrylnitril können auch dessen bekannte Abkömmlinge eingesetzt werden wie  $\alpha$ -Chloroacrylnitril und/oder Methacrylnitril.

10 Selbstverständlich können neben den erwähnten konjugierten Dienen und dem Acrylnitril noch weitere dem Fachmann bekannte Monomere zum Aufbau der einzusetzenden Polymerisate eingesetzt werden. Genannt werden z.B. in diesem Zusammenhang  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren sowie  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester. Bevorzugt sind dabei Fumarsäure, Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure sowie Butylacrylat und Butylmethacrylat sowie Ethylhexylacrylat und Ethylhexylmethacrylat.

15 Desweiteren können zum Aufbau der einzusetzenden Polymerisate dem Fachmann bekannte vernetzende polyfunktionelle Monomere verwendet werden. Dabei handelt es sich insbesondere um di- und trifunktionelle Monomere. Beispielhaft seien hier Divinylbenzol, Diethylglykoldimethacrylat und Trimethylolpropantrimethylacrylat genannt.

20 Die zusätzlichen Monomere zum Aufbau der Polymerisate auf Basis der genannten konjugierten Dienen und den Acrylnitrilen können in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtpolymer vorliegen.

25 Die erfindungsgemäß einzusetzenden Latices auf Basis von konjugierten Dienen und Acrylnitrilen, gegebenenfalls unter Zusatz der zusätzlich genannten polymerisierbaren Monomeren, sind in der dem Fachmann bekannten Fachliteratur beschrieben, dabei auch ihre Herstellungsweise (z.B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A23, S.239-364).

30

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Mischungen aus Polyvinylchlorid und Polymerisaten auf Basis von konjugierten Dienen und Acrylnitrilen, gegebenenfalls unter Zusatz der zusätzlich genannten Monomeren, hergestellt, in denen der Anteil an Polyvinylchlorid in den Mischungen im Bereich von 10 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 45 Gew.-% liegt, und der Anteil der beschriebenen Kautschuk-Polymerisate 90 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 55 bis 75 Gew.-%, beträgt.

Das Mischen der beiden Komponenten kann in den verschiedensten Mischvorrichtungen durchgeführt werden. Genannt werden beispielsweise Rührwerkskessel variabler Kesselgeometrie mit Ein- und Mehrwellenrührern und unterschiedlichen Mischwerkzeugen sowie Rotor-Stator-Mischern, Mischen durch Umpumpen mit und ohne Einsatz von Rotor-Stator-Dispergiermaschinen oder Mischdüsen, Strahlsauger, Injektoren, Taumelmischer, Planetenmischer, Pflugscharmischer mit und ohne Messerrührer, bevorzugt Mischen in Rührwerkskesseln oder Strahlsaugern, Injektoren, Leitstrahlmischern, insbesondere Mischen in Rührwerkskesseln.

Das Mischen der genannten Komponenten erfolgt erfindungsgemäß bei Temperaturen im Bereich von ca. 10 bis 100°C, bevorzugt bei 15 bis 30°C.

Selbstverständlich ist es möglich, das Mischen der Einsatzkomponenten in Gegenwart von Stabilisatoren durchzuführen. Als Stabilisatoren können erfindungsgemäß die für die PVC Stabilisierung üblichen Substanzen und Substanzgemische verwendet werden, bevorzugt kommen hierbei Organozinnverbindungen, Metallseifen, Bleiverbindungen und Organische Stickstoffverbindungen in Betracht, wobei Gemische von Calcium- und Zinkstearat insbesondere bevorzugt werden.

Üblicherweise werden die Stabilisatoren in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,4 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Kautschuk PVC Mischung eingesetzt.

Beispielsweise kann man das erfindungsgemäße Verfahren so durchführen, dass man zu dem vorgelegten Latex auf Basis von konjugierten Dienen und Acrylnitril das

Polyvinylchlorid in pulverförmiger Form unter intensivem Durchmischen mittels Rührwerkskesseln mischt, bis sich eine homogene Mischung aus Polyvinylchlorid und den genannten Polymerisaten ergeben hat.

5 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird nach dem Mischen des pulverförmigen Polyvinylchlorids mit Latices auf Basis von konjugierten Dienen und Acrylnitril die so erhaltene Suspension koaguliert. Hierzu wird die Suspension in üblicher Weise mit den bekannten Fällungsmitteln versetzt (vgl. hierzu Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A23, S. 260 bis 261).

10

Erhalten wird eine Mischung aus Polyvinylchlorid und den Polymerisaten auf Basis von konjugierten Dienen und Acrylnitril in fester Form, die in üblicher Weise weiterverarbeitet werden kann zur Herstellung von Vulkanisaten aller Art, beispielsweise für die Verwendung in Schläuchen.

15

Es ist überraschend, dass nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Mischungen aus Polyvinylchlorid und Polymerisaten auf Basis von konjugierten Dienen und Acrylnitril hergestellt werden konnten durch einfaches Vermischen von pulverförmigem Polyvinylchlorid mit den genannten Latices, da erwartet werden musste, dass es beim

20 Einrühren des PVC-Pulvers in den Latex zur Koagulation des Latex kommen würde, so dass es nicht möglich wäre, die gewünschte homogene Mischung der beiden Komponenten zu erhalten. Weiterhin zeigt die analytische Bestimmung des organischen Chloridanteils in dem Blend an, daß das PVC-Pulver vollständig mit dem NBR-Latex zusammen koaguliert wurde. Ein PVC-Verlust durch Waschvorgänge während

25 des Aufarbeitungsprozesses findet nicht statt. Darüber hinaus war es überraschend, dass unter den Mischungsbedingungen keine Entmischung der Komponenten stattfindet und dass Mischungen erhalten werden, die sich im physikalischen Verhalten nicht von den entsprechenden Mischungen die nach dem Trockenblend-Verfahren oder Latexblend-Verfahren hergestellt werden, unterscheiden.



**Beispiel**

- 5 Unter Rühren werden in eine Vorlage von 70 Teilen eines Perbunan NT 2830 (Fa. Bayer AG) Latex 30 Teile eines Suspensions PVC-Pulvers mit einem K-Wert von 71 (Fa. Solvin) sowie 1 Teil eines Calcium-Zinkstearatgemisches (Fa. Ciba) zugegeben. Man läßt 1 h Nachrühren bevor das Gemisch durch Zusatz einer Calciumchlorid-lösung bei 70°C gefällt wird. Der Kautschuk wird filtriert und mit Wasser nachgewaschen. Anschließend wird der Kautschuk getrocknet. Die mikroskopische Untersuchung zeigt eine gleichmäßige Verteilung des PVC-Pulvers im Kautschuk, die
- 10 Chlorbestimmung liefert den theoretisch berechneten Cl-Gehalt, der eine vollständige Fällung des PVC-Pulvers mit dem Kautschuk bestätigt.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus Polyvinylchlorid und Polymerisaten auf Basis von konjugierten Dienen und Acrylnitril, dadurch gekennzeichnet, dass man pulverförmiges Polyvinylchlorid mit Latices auf Basis von konjugierten Dienen und Acrylnitril mischt und dann gemeinsam koaguliert.  
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als pulverförmiges Polyvinylchlorid ein Polyvinylchlorid einsetzt, dass einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 5 bis 200 µm und K-Werte (DIN 53726/ ISO 1628) von 40 bis 90 aufweist.  
10
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Latices auf Basis von konjugierten Dienen und Acrylnitril solche einsetzt, die einen Polymergewichtsanteil im Bereich von 10 bis 50 % besitzen.  
15
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Polymerisate auf Basis von konjugierten Dienen und Acrylnitril solche einsetzt, in denen der Anteil an konjugierten Dienen im Bereich von 40 bis 90 Gew.-%, und der Anteil an Acrylnitril im Bereich von 10 bis 60 Gew.-% liegt.  
20
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man pulverförmiges Polyvinylchlorid mit den Latices bei Temperaturen im Bereich von 10°C bis 100°C mischt.  
25

**Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus Polyvinylchlorid und Polymerisaten auf Basis von konjugierten Dienen und Acrylnitril**

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus Polyvinylchlorid und Polymerisaten auf Basis von konjugierten Dienen und Acrylnitril, indem man pulverförmiges Polyvinylchlorid mit Latices auf Basis von konjugierten Dienen und Acrylnitril mischt und dann gemeinsam koaguliert.

Das erfindungsgemäße Verfahren stellt ein kostengünstiges und umweltfreundliches Verfahren zur Herstellung der genannten Mischungen dar, wobei das physikalische Verhalten der erhaltenen Mischungen sich nicht von entsprechenden Mischungen unterscheidet, die nach den Trockenblend-Verfahren oder Latexblend-Verfahren hergestellt wurden.